

PCT/JP2004/014734

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 2月20日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-044552
[ST. 10/C]: [JP2004-044552]

出 願 人
Applicant(s): 住友チタニウム株式会社

REC'D 09 DEC 2004

WIPO

PCT

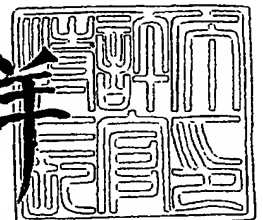
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川

洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3107421

【書類名】 特許願
【整理番号】 P3456AP808
【提出日】 平成16年 2月20日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫殿
【国際特許分類】 C22C 14/00
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 小笠原 忠司
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 山口 誠
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 堀 雅彦
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 上西 徹
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 浦崎 勇孝
【特許出願人】
 【識別番号】 397064944
 【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100123467
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 柳館 隆彦
 【電話番号】 06-6201-3851
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-352661
 【出願日】 平成15年10月10日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 233527
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0216663

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、CaCl₂ を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中の Ca に TiCl₄ を含む金属塩化物を反応させて前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元工程に対して、前記 Ti 又は Ti 合金の生成に使用され前記反応容器から抜き出された熔融塩を電気分解し、前記熔融塩中に Ca を生成補充して前記反応容器に戻す循環式の電解工程を組み合わせ、且つ前記電解工程において、陰極に熔融 Ca 合金からなる合金電極を用いることを特徴とする熔融塩の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 2】

前記電解工程では、電解槽内の熔融塩、及び前記合金電極を構成する熔融 Ca 合金と前記熔融塩との界面を、隔壁により陽極側と反陽極側とに仕切り、前記反応容器から供給される熔融塩を前記反陽極側へ導入する請求項 1 に記載の熔融塩の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 3】

生成された Ti 又は Ti 合金を前記反応容器内又は反応容器外で熔融塩から分離する Ti 分離工程を含んでおり、Ti 又は Ti 合金の生成に使用された熔融塩を前記反応容器の外に抜き出す排出工程では、熔融塩中に生成された Ti 又は Ti 合金を前記熔融塩と共に反応容器外へ抜き出し、前記 Ti 分離工程では、反応容器外へ抜き出された熔融塩から前記 Ti 又は Ti 合金を分離し、前記電解工程では、前記 Ti 又は Ti 合金が分離除去された熔融塩を電気分解する請求項 1 に記載の熔融塩の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 4】

前記電解工程で副生する Cl₂ を TiO₂ に反応させて TiCl₄ を生成する塩化工程を含んでおり、塩化工程で生成された TiCl₄ を反応容器内での Ti 又は Ti 合金の生成反応に使用する請求項 1 に記載の熔融塩の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 5】

前記還元工程では、TiCl₄ を含む金属塩化物を熔融塩中に供給する請求項 1 に記載の熔融塩の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】熔融塩の循環によるTi又はTi合金の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $TiCl_4$ を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関し、更に詳しくは、 $CaCl_2$ を含み且つCaが溶解した熔融塩を還元反応容器に循環させることにより、金属Ti又はTi合金を経済的に製造する熔融塩の循環によるTi又はTi合金の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属Tiの工業的な製法としては、 $TiCl_4$ をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程—真空分離工程を経て金属Tiが製造される。還元工程では、反応容器内でTiの原料である $TiCl_4$ がMgにより還元され、スポンジ状の金属Tiが製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物である $MgCl_2$ が除去される。

【0003】

還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に熔融Mgを充填し、その液面に上方から $TiCl_4$ の液体を供給する。これにより、熔融Mgの液面近傍で $TiCl_4$ がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降する。これと同時に、熔融 $MgCl_2$ が液面近傍に副生するが、熔融 $MgCl_2$ の比重は熔融Mgの比重より大きい。この比重差のため、副生した熔融 $MgCl_2$ が下方に沈降し、代わりに熔融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に熔融Mgが供給され続け、反応が継続される。

【0004】

クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品を製造することが可能である。しかし、バッチ式であるために製造コストが高み、製品価格が非常に高くなる。製造コストが高む原因の一つは、 $TiCl_4$ の供給速度を上げることが困難なことである。 $TiCl_4$ の供給速度が制限される理由としては次の3つが考えられる。

【0005】

クロール法での生産性を高めるには、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度、即ち熔融Mgの液面への単位面積・単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、供給速度を大きくしすぎると、前述した比重差置換の速度が間に合わず、液面に $MgCl_2$ が残ってこれに $TiCl_4$ が供給されるようになるため、 $TiCl_4$ の利用効率が下がる。その結果、供給原料が未反応の $TiCl_4$ ガスや $TiCl_3$ などの未反応生成ガス（これらを未反応ガスという）となって反応容器外へ排出される。また、未反応ガスの発生は容器内圧の急激な上昇を伴うために避ける必要がある。これらの理由から、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度には限界がある。

【0006】

$TiCl_4$ の供給速度を大きくすると、液面より上方の容器内面におけるTi析出量が多くなる。還元反応が進むにつれて熔融Mgの液面を断続的に上昇させるため、容器上部内面における析出Tiが、還元反応の後半では熔融Mgに漬かり、液面の有効面積が減少し、反応速度が低下する。これを抑えるために、 $TiCl_4$ の供給速度を制限し、容器上部内面におけるTi析出を抑制することが必要となる。容器上部内面におけるTi析出を抑制するための別の対策が特許文献1により提示されているが、十分ではない。

【0007】

【特許文献1】特開平8-295995号公報

【0008】

クロール法では又、反応容器内の熔融Mg液の液面近傍だけで反応が行われるため、発熱エリアが狭い。そのため、高速で $TiCl_4$ を供給すると、冷却が間に合わなくなる。

これも、 $TiCl_4$ の供給速度が制限される大きな理由である。

【0009】

$TiCl_4$ の供給速度に直接影響する問題ではないが、クロール法では、熔融Mg液の液面近傍でTiが粒子状に生成され、沈降する。しかし、熔融Mgの濡れ性（粘着性）のため、生成されたTi粉が凝集した状態で沈降し、沈降中にも熔融液の温度により焼結して粒成長し、微粉として反応容器外へ回収することが困難である。このため、連続的な製造が困難であり、生産性が阻害されている。Tiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのはまさにこのためである。

【0010】

クロール法以外のTi製造方法に関しては、 $TiCl_4$ の還元剤としてMg以外に例えばCaの使用が可能ながことが特許文献2に記載されている。そして、Caによる還元反応を用いたTi製造方法としては、反応容器内に $CaCl_2$ の熔融塩を保持し、その熔融塩中に上方から金属Ca粉末を供給して、熔融塩中にCaを溶け込ませると共に、下方から $TiCl_4$ ガスを供給して、 $CaCl_2$ の熔融塩中で溶解Caと $TiCl_4$ を反応させる方法が特許文献3に記載されている。

【0011】

【特許文献2】米国特許第2205854号明細書

【0012】

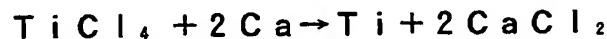
【特許文献3】米国特許第4820339号明細書

【0013】

Caによる還元では、化学式1の反応により、 $TiCl_4$ から金属Tiが生成され、それと共に $CaCl_2$ が副生する。CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的には $TiCl_4$ の還元剤に適している。特に、特許文献3に記載された方法では、Caを熔融 $CaCl_2$ 中に溶解させて使用する。熔融 $CaCl_2$ 中でのCa還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面に $TiCl_4$ を供給し、液面近傍に反応場が限定される場合と比べて反応場が拡大し、発熱領域も広がり冷却が容易になることから、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度を大幅に増大でき、生産性の大幅な向上を期待できる。

【0014】

【化1】



【0015】

しかしながら、特許文献3に記載された方法は、工業的なTi製造法としては成立し得ない。なぜなら、還元剤として金属Caの粉末を使用するからである。即ち、金属Caの粉末は極めて高価であるため、これを購入して使用すると、製造コストは、 $TiCl_4$ の供給速度が制限されるクロール法よりも高価となるのである。

【0016】

更に別のTi製造方法としては、特許文献4に記載されたオルソンの方法がある。これは、 $TiCl_4$ を経由せず、 TiO_2 をCaにより直接還元する酸化物直接還元法の一つである。酸化物直接還元法は高能率であるが、高純度のTiを製造するのには適さない。なぜなら、高純度の TiO_2 を使用しなければならないからである。

【0017】

【特許文献4】米国特許第2845386号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、高純度の金属Ti又はTi合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記目的を達成するために、本発明者らは、 $TiCl_4$ の Ca 還元が不可欠であると考え、特許文献3に記載されたような $CaCl_2$ の熔融塩中に溶解する Ca の利用を企画した。この場合、還元反応容器中では、前記した化学式1の反応の進行に伴い、熔融塩中の Ca が消費され、これを補うために、特許文献3に記載された方法では、金属 Ca の粉末を還元反応容器内に供給し続ける必要がある。

【0020】

本発明者らは、 Ca 還元による Ti 製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される熔融塩中の Ca を経済的に補充する必要があると考え、その補充手段として、熔融塩を循環させ、その途中で熔融塩中の Ca を増量する方法を案出した。即ち、還元反応容器に対して熔融塩を循環させ、還元反応で Ca が消費された熔融塩を反応容器から抜き出し、反応容器の外でその熔融塩中に Ca を生成させ、その Ca が増えた熔融塩を再び還元反応容器に戻すサイクルにより、 Ca を独立して取り出す手間を必要とすることなく経済的に金属 Ti を製造するのである。なぜなら、 Ca は固体として独立に抽出する場合、非常な困難を伴う。しかし、熔融塩中に Ca を生成するだけであれば比較的容易である。

【0021】

本発明はかかる考察を基礎として開発されたものであり、 Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、 $CaCl_2$ を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中の Ca に $TiCl_4$ を含む金属塩化物を反応させて前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元工程に対して、前記 Ti 又は Ti 合金の生成に使用され前記反応容器から抜き出された熔融塩を電気分解し、前記熔融塩中に Ca を生成補充して前記反応容器に戻す循環式の電解工程を組み合わせ、且つ前記電解工程において、陰極に熔融 Ca 合金からなる合金電極を用いることを特徴としている。

【0022】

Ca による還元反応を用い且つ熔融塩の循環を用いる Ti 又は Ti 合金の製造方法は、その着想から開発、完成に深く関与した4名「小笠原、山口、市橋、金澤」のイニシャルをとり、「OYIK法（オーイック法）」と命名されている。

【0023】

この方法においては、 $CaCl_2$ を含み且つ Ca が溶解した熔融塩が還元工程、電解工程を循環する。ちなみに、 $CaCl_2$ は単独では融点が約 $780^{\circ}C$ であり、その熔融塩には約 1.5% の Ca が溶解可能である。還元工程では、このような熔融塩中に溶解する Ca による還元反応により、反応容器内に粒状及び／又は粉状の Ti 又は Ti 合金（以下これらを Ti 粒又は Ti 合金粒と総称する）が生成される。還元反応に伴って反応容器内の熔融塩中の溶解 Ca が消費され、同時に $CaCl_2$ が副生する。つまり、溶解 Ca 濃度が低下し、 $CaCl_2$ が増加する。

【0024】

還元反応に伴って Ca 濃度が低下した熔融塩は、電解工程で電気分解され、 Ca を生成補充する。つまり、 $CaCl_2$ が分解し、溶解 Ca 濃度が上昇する。こうして Ca 濃度が回復した熔融塩が還元工程に戻され、これが繰り返されることにより、 Ti 又は Ti 合金が製造される。ここで Ca に関して生じる現象は、基本的に循環過程での熔融塩中の溶解 Ca 濃度の増減だけであり、 Ca を単独で抽出したり補充したりする操作を必要としない。従って、高純度の金属 Ti 又は Ti 合金が高効率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造される。

【0025】

また、 $CaCl_2$ を含む熔融塩中で Ca 還元による Ti 粒の生成が行われることから、還元反応場が広がり、同時に発熱領域も広がる。更に、 $850^{\circ}C$ での蒸気圧は Mg が 50 mmHg (6.7 kPa) であるのに対し、 Ca は 2 mmHg (0.3 kPa) と極めて小さい。この蒸気圧の違いのため、容器上部内面への Ti 析出量は Mg に比べて Ca の方

が格段に少ない。

【0026】

かくして、OYIK法（オーイック法）においては、 $TiCl_4$ 供給速度の大幅増大も可能になる。その上、CaはMgより濡れ性（粘着性）が劣る上に、析出Ti粒子に付着するCaが $CaCl_2$ に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集が少なく、焼結も圧倒的に少ない。このため、生成Tiを粉末状態で反応容器外へ取り出すことができ、連続的なTi製造操作も可能になる。

【0027】

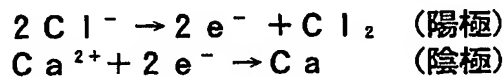
このようなOYIK法（オーイック法）においては、電解工程での電流効率が経済性に大きな影響を及ぼし、ひいては工業的生産技術確立の成否に影響する。この電解工程で電流効率低下させる大きな原因の一つが、還元工程から電解工程へ送られる熔融塩中の未反応の溶解Caである。即ち、還元工程では反応容器内の熔融塩中で還元反応が進行することにより、還元剤である熔融塩中の溶解Caが消費されるが、完全に消費されるわけではなく、還元工程から電解工程へ送られる熔融塩中に未反応の溶解Caが含まれるのを避け得ない。

【0028】

電解工程では、化学式2に示す反応が進行することにより、陰極側でCaが生成し、陽極側で Cl_2 ガスが発生する。陰極側で生成するCaが陽極側へ移動しないようにすることは、例えば隔膜等の利用により可能であるが、電解工程に送られる熔融塩中に溶解Caが含まれていると、陽極の近傍からCaを排除することは困難である。その結果、このCaが、生成した Cl_2 と反応して $CaCl_2$ に戻るバックリアクションにより、電流効率が低下する。

【0029】

【化2】



【0030】

即ち、熔融塩中にCaが存在することは、還元工程では不可欠であるが、Caを補充する電解工程では、逆にこれが災いとなるのである。

【0031】

本発明の熔融塩の循環によるTi又はTi合金の製造方法は、電解工程での陰極に溶解Ca合金からなる合金電極を用いることにより、電解工程に送られる熔融塩中の未反応溶解Caによる悪影響を可及的に排除するものであり、望ましくは、電解槽内の熔融塩、及び前記合金電極を構成する熔融Ca合金と熔融塩との界面を、隔壁により陽極側と反陽極側とに仕切り、反応容器から供給される熔融塩を前記反陽極側へ導入する。

【0032】

ここで、陽極側の熔融塩は、実質的に溶解Caを含まないものとする。そうすると、陽極の表面で Cl_2 ガスが発生すると共に、合金電極（陰極）と陽極側の熔融塩との界面でCaが生成する。生成したCaは合金電極に吸収される。また、陽極側の熔融塩は溶解Caを含まないか、含んでも僅かである。このため、電解に伴うバックリアクションは起こらない。

【0033】

一方、反陽極側の熔融塩は、還元工程から送られてくる熔融塩であり、多くはないものの未反応の溶解Caを含んでいる。合金電極（陰極）と反陽極側の熔融塩との界面では、合金電極（陰極）から反陽極側の熔融塩へCaが放出される。つまり、陽極側のみが電解領域となり、その陽極側では、溶解Caがない状態で熔融塩の電気分解により高効率なCa生成が行われ、生成Caが合金電極（陰極）を介して反陽極側の熔融塩、即ち、還元工

程から送られてきた使用済みの溶融塩中に補充されるのである。

【0034】

かくして、未反応の溶解Caが残存することによる電解工程（Ca補充）での電流効率の低下が防止されつつ、溶解Caの補充が行われる。合金電極の陽極側でCaの吸収が起こり、反陽極側でCaの放出が起こる理由は次のように考えられる。

【0035】

電解槽内の反陽極側では、反応槽でCaが消費された溶融塩が返送されるため、実質的なCa濃度の低下が生じ、Caが溶解するドライビングフォースになっている。このため、合金電極内のCaは反陽極側に溶出を続ける。一方、電解槽内の陽極側では、電解によりCaが生成し増加する。ここで、合金電極側のCaは前述したとおり減少を続ける。このため、合金電極は陽極側からCaの受け入れ可能な状態を維持し、Caの吸収を継続する。かくして、電解領域である陽極側では、溶解Caがない状態で高効率な電気分解及びこれによるCa生成が行われ、生成Caが合金電極（陰極）を介して反陽極側の溶融塩、即ち、還元工程から送られてきた使用済みの溶融塩中に補充されることになる。

【0036】

陽極側の溶融塩では、その電気分解に伴って溶融塩が減少する。これを補うためには、溶解Caを含まない溶融塩を新たに補充してもよいし、還元工程から送られてくる溶融塩の一部を循環使用してもよい。還元工程から送られてくる溶融塩の一部を使用する程度であれば、混入する溶解Caは僅かであり、バックリアクションも問題のない程度に抑制することができる。

【0037】

合金電極を構成するCa合金としてはMg-Ca、Al-Ca、Zn-Caなどが好ましい。なぜなら、これらの融点がMg-Caで500℃以上、Al-Caで600℃以上、Zn-Caで420℃以上と比較的低いからである。この低い融点を確保するために、Ca濃度はMg-Caで45%以下が好ましく、15%以下が特に好ましい。またAl-Caでは20%以下が好ましく、Zn-Caでは40%以下が好ましく、20%以下が特に好ましい。Ca濃度の下限については、反陽極側へのCa供給速度を速くするために、浴中のCa濃度と合金中のCa濃度の差が大きい方が好ましく、この点を考慮すると0.5%以上が好ましい。

【0038】

Pb-CaやSn-Caの使用も必ずしも不可能ではないが、融点が低すぎる難点がある。

【0039】

なお、CaCl₂の電気分解に溶融合金電極（陰極）を用いることは米国特許第4992096号明細書に記載されているが、ここにおけるCaCl₂の電気分解はCa還元によるFe/Ndの製造に使用されており、しかもCaCl₂の循環は行われておらず、この2点で本発明とは明確に相違する技術である。

【0040】

OYIK法（オーイック法）においては、CaCl₂の融点である780℃以下での溶融塩の操作も可能である。従って、CaCl₂単塩だけでなく、CaCl₂-CaF₂系、CaCl₂-KCl系などの混合溶融塩を使用することが可能である。

【0041】

溶融塩中へのTiCl₄の供給形態としては、TiCl₄を溶融塩中へガス状態で直接供給するのが、溶融塩中のCaに対するTiCl₄の接触効率が高いことから特に好ましいが、液状での供給も可能であり、更には溶融塩の液面にTiCl₄の液体やガスを供給することも可能である。

【0042】

そして更に、TiCl₄の供給に関して、TiCl₄のCa還元法では、Mg還元によるクロール法と比べて、次のような興味ある事実が判明した。

【0043】

Mg還元を用いるクロール法では、熔融Mg液の液面にTiCl₄の液体を供給するが、過去には反応場の拡大を狙って熔融Mg液の液中にTiCl₄のガスを供給することも考えられた。しかし、前述したとおり、Mgの蒸気圧が大きいため、供給ノズルへMg蒸気が侵入し、TiCl₄と反応して供給管を閉塞させてしまう。また、熔融MgCl₂液中にTiCl₄のガスを供給しても、ノズル閉塞の問題は依然として残る。なぜなら、供給管の閉塞頻度は低下するが、TiCl₄のバブリングにより溶融物が攪拌され、供給ノズルに溶融Mgが到達する場合があるからである。そして何よりも、熔融MgCl₂液中にTiCl₄を供給しても、その溶融液中にMgが溶解しないため、Ti析出反応が起こりにくい。

【0044】

これに対し、TiCl₄のCa還元法では、熔融塩中にTiCl₄のガスを供給する場合に供給ノズルの閉塞が発生しにくい。このため、熔融塩中へのTiCl₄ガスの供給が可能であり、熔融塩中へのTiCl₄ガスの供給も可能である。ノズルが閉塞しにくい理由としては、熔融Caの蒸気圧が小さいことの関与も考えられる。

【0045】

即ち、TiCl₄のCa還元法であるOYIK法（オーイック法）においては、TiCl₄を熔融塩中へガス状態で直接供給するのが特に好ましいが、実際の操業上もこの供給形態が問題なく可能なのである。また、熔融塩の液面にTiCl₄の液体やガスを供給することも妨げないが、これらの供給形態も問題なく可能である。

【0046】

熔融塩中に生成したTi粒の取り扱いに関しては、反応容器内で熔融塩から分離することも可能であるが、その場合はバッチ方式となる。生産性を高めるためには、生成Tiが粒子状で得られることを利用して、熔融塩と共に反応容器外へ抜き取り、容器外で熔融塩からのTi粒の分離を行うのがよい。機械的な圧縮による絞り操作などにより、Ti粒を熔融塩から簡単に分離することができる。

【0047】

還元工程では又、熔融塩中にTiが生成すると同時に、CaCl₂が副生する。このため、反応容器内でのCaCl₂の副生にしたがって容器内の熔融塩を容器外へ抜き出すのが好ましく、Tiの生成に使用された後の段階、即ち熔融塩中に溶解したCaが消費された段階で抜き出すのが特に好ましい。

【0048】

反応容器外へ抜き出されたCaCl₂の取り扱いについては、前述したとおり、これをCaとCl₂とに電気分解し、電気分解で生成されたCaを反応容器内でのTiの生成反応に使用する。電気分解で生成されたCl₂については、これをTiO₂に反応させてTiCl₄を生成し、これを反応容器内でのTiの生成反応に使用するのが好ましい。

【0049】

このようなサイクルを構成することにより、購入すれば高価なCaを何度でも還元剤として繰り返し使用することができ、生産コストを引き下げることができる。また、TiCl₄の生成コストを安価に抑えることができる。そして特に注目すべきは、Ca電解製造工程でCaとCaCl₂を厳密に分離する必要がないことによる、Ca製造コストの低減である。

【0050】

即ち、金属Tiの工業的な生産にCaが使用されてこなかった理由の一つは、CaとCaCl₂の分離が困難なことである。詳しく説明すると、MgはMgCl₂を電解して製造されるが、そのMgはMgCl₂に殆ど溶解しない。このため、生成されたMgは効率よく回収できる。NaもNaClを電解することにより、Mgと同様に効率よく製造できる。一方、CaはCaCl₂の電解により製造されるが、生成されたCaはCaCl₂に溶解するため、Caだけを効率よく製造することが難しく、溶解したCaがバックリアクションでCaCl₂に戻る現象も加わるために、製造効率が悪い。そのため、Caの電解製造では電極を冷却するなどの工夫によりCaの回収率を高めるなどの技術も用いられる

が、それでもCaの製造コストは相当に高い。そのため、Ti製造における還元剤として使用されてこなかったわけである。

【0051】

しかるに、OYIK法（オーイック法）においては、Caが溶解した熔融塩を積極的に使用するので、バックリアクションに注意すれば電解工程でCaに熔融塩が混在していても何ら問題はなく、Caだけを完全分離する必要がない。つまり、電解槽から還元反応容器内へ熔融塩ごとCaを投入すればよい。このため、Caの電解製造コストを低減できる。

【0052】

OYIK法（オーイック法）においては、熔融塩として基本的に融点が780℃のCaCl₂を用いるが、NaClやKCl、CaF₂との混合熔融塩を使用してもよい。混合熔融塩を使用すれば、融点が下がり、熔融塩の温度を下げるのが可能となる。熔融塩の温度を下げることであれば、炉材の耐久性が増し、液面からのCaや塩の蒸発を抑制できる。熔融塩の温度を下げることによる炉材面での利点は、還元工程及び電解工程を含む全工程で得られる。加えて、電解工程では、熔融塩の温度が低くなることにより、溶解度や対流、拡散が抑制され、前述したCaのバックリアクションも抑制される。還元工程での反応性を重視するならば、還元工程で熔融塩の温度を上げればよい。

【0053】

Tiの原料に関しては、基本的にTiCl₄を使用するが、TiCl₄と他の金属塩化物とを混合して使用することで、Ti合金を製造することも可能である。TiCl₄も他の金属塩化物も同時にCaにより還元されるため、この方法によってTi合金粒を製造することができるのである。なお、ここにおける金属塩化物はガス状、液状のいずれの状態でも使用してもよい。

【発明の効果】

【0054】

本発明の熔融塩の循環によるTi又はTi合金の製造方法は、TiCl₄を還元する方法であるので、高純度の金属Ti又はTi合金を製造できる。その還元剤にCaを使用し、特に、CaCl₂を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中のCaにTiCl₄を含む金属塩化物を反応させて熔融CaCl₂液中にTi粒又はTi合金粒を生成させるので、Tiの原料であるTiCl₄の供給速度を増大できる。更にTi粒又はTi合金粒を生成することにより、連続的な製法を可能にする。そして何よりも、熔融塩を循環させ、その過程で熔融塩中のCa濃度を変化させることにより、Caを単独で取り扱う操作を不要にする。つまり、Caを還元剤として使用するものの、そのCaを常時、熔融塩に溶解した状態で使い、単独で取り扱うことを強制しないのである。しかも、電解工程で問題になる未反応Caの混入による電流効率の低下を合金電極の使用により効果的に抑制できる。これらにより、高純度の金属Ti又はTi合金を能率よく経済的に製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0055】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【0056】

第1実施形態では、還元工程を行う反応容器1と、電解工程を行う電解槽7とが使用される。反応容器1は、熔融塩としてCaが比較的多量に溶解したCaリッチの熔融CaCl₂を保持する。CaCl₂は融点が約780℃であり、その熔融塩はその融点以上に加熱されている。

【0057】

反応容器1では、原料供給管6を用いて容器内の熔融塩中にガス状のTiCl₄が分散して注入されることにより、これが熔融塩中の溶解Caにより還元され、粒子状の金属Tiが生成される。生成されたTi粒は比重差により逐次、反応容器1の底に溜まる。

【0058】

反応容器1の底に溜まるTi粒は、その底に存在する熔融塩と共に、反応容器1から抜き出され、Ti分離工程に送られる。Ti分離工程では、反応容器1から熔融塩と共に抜き出されたTi粒が熔融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して熔融塩を絞り取る。Ti分離工程で得られたTi粒は溶解されTiインゴットとされる。

【0059】

一方、Ti分離工程でTi粒から分離された熔融塩は使用済みの熔融塩であり、Caが消費され、Ca濃度が低下している。この熔融塩は、反応容器1から別途抜き出された使用済みの熔融塩と共に、電解槽7へ送られる。

【0060】

電解槽7では、熔融塩である熔融CaCl₂が陽極8と陰極9の間で電気分解され、陽極8の側でCl₂ガスが発生し、陰極9の側でCaが生成される。ここで、陰極9は合金電極であり、電解槽7内の熔融塩に挿入される底面開放の耐熱容器10と、耐熱容器10内に収容された熔融Ca合金11と、耐熱容器10の天板部を貫通して熔融Ca合金11に挿入された電極棒12と、電解槽7内の熔融塩を陽極側と反陽極側とに仕切る隔壁13とを具備している。

【0061】

熔融Ca合金11は、ここでは熔融塩より比重が小さい例えばMg-Ca液などである。耐熱性で且つ絶縁性の隔壁13は、陰極9の真下にあり、電解槽7内の熔融塩を、熔融Ca合金11と熔融塩の界面と共に陽極側と反陽極側に2分割するべく、上端部が熔融Ca合金11に挿入され、下端部が電解槽7の底板部に密着している。

【0062】

反応容器1から直接或いはTi分離工程を介して電解槽7へ送られてくる熔融塩は、電解槽7内の反陽極側に導入される。陽極側の熔融塩は、実質的に溶解Caを含まない熔融CaCl₂である。その陽極側の熔融塩は、陽極8と陰極9との間で電気分解され、陽極8の側でCl₂ガスを発生し、陰極9の側でCaを生成する。陰極9の側で生成されたCaは熔融Ca合金11に溶け込む。

【0063】

一方、反陽極側の熔融塩は、反応容器1から導入された使用済みの熔融塩であり、溶解Caが消費されているものの、未反応の溶解Caを含んでいる。この熔融塩には、熔融Ca合金11からCaが溶け出す。これにより、反応容器1から導入された使用済みの熔融塩に溶解Caが補充され、Caリッチとなった熔融塩が還元剤供給管2を通して反応容器1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

【0064】

他方、陽極8の表面近傍で発生したCl₂ガスは塩化工程へ送られる。塩化工程では、TiO₂が塩化处理されることにより、Tiの原料であるTiCl₄が生成される。生成されたTiCl₄は反応容器1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

【0065】

このように、第1実施形態では、熔融塩（Caが溶解した熔融CaCl₂）が還元工程（反応容器1）、分離工程及び電解工程（電解槽7）を循環し、還元工程（反応容器1）で消費されたCaが電解工程（電解槽7）で補充される操作を繰り返すことにより、還元工程（反応容器1）でTi製造が継続される。つまり、固体Caの補充も取り出しも行うことなく、単に熔融塩中のCa濃度を操作するだけで、Ca還元による高品質なTi粒が連続的に製造されるのである。

【0066】

しかも、Caの補充ために、未反応の溶解Caを含む使用済みの熔融塩が電解工程に導入されるが、その未反応の溶解Caが、電解槽7内の非電解領域である反陽極側に導入され、電気分解に直接関与しないため、その溶解Caによるバックリアクションが防止される。従って、電解工程での電流効率が上がる。電解槽7内の電解領域である陽極側では、

電気分解の進行に伴い溶融 CaCl_2 が消費される。これを補うために、実質的に溶解 Ca を含まない溶融 CaCl_2 を外部から補充する。或いは、その補充とは別に又はその補充と共に使用済みの溶融塩を少量陽極側に導入する。

【0067】

なお、溶融塩の温度は、いずれの工程でも CaCl_2 の融点（約 780°C ）より高い温度に管理されている。

【0068】

図2は本発明の第2実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。第2実施形態は、第1実施形態と比べて次の点が相違する。

【0069】

合金電極（陰極9）に使用される溶融 Ca 合金11として、溶融塩より比重が大きい例えば $\text{Pb}-\text{Ca}$ 液、 $\text{Sn}-\text{Ca}$ 液が用いられている。この比重の違いに伴って、溶融 Ca 合金11は、電解槽7内で溶融塩の下に沈降し、合金電極層を形成する。電極棒12は電解槽7の底板部を貫通して溶融 Ca 合金11に下方から挿入されている。一方、隔壁13は、溶融 Ca 合金11上の溶融塩を陽極側と反陽極側に2分割するように、下端部が溶融 Ca 合金11に達するまで電解槽7内に挿入されている。

【0070】

還元工程（反応容器1）から送られてくる使用済みの溶融塩は、電解槽7内の反陽極側に導入される。陽極8と合金電極（陰極9）とによる溶融塩の電気分解により、溶融 Ca 合金11に Ca が溶け込み、一方、反陽極側では、合金電極（陰極9）から溶融塩へ Ca が溶け出すことにより、使用済みの溶融塩に溶解 Ca が補充され、 Ca リッチに戻った溶融塩が還元工程（反応容器1）へ導入される。この循環サイクルは、第1実施形態の場合と同じである。

【0071】

かくして、本実施形態でも、溶融塩の循環及びこれに伴う Ca 濃度の操作により、 Ti 粒が効率的、経済的に製造されると共に、電解工程で問題となる未反応 Ca の混入によるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が防止され、経済性がより一層向上する。なお、本実施形態では、合金電極を構成する溶融 Ca 合金11が溶融塩の下方に沈降し、溶融塩に挿入される陽極8との接触を自然回避できるため、溶融 Ca 合金11を隔離する耐熱容器が不要となる。

【0072】

図3は本発明の第3実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。

【0073】

第3実施形態では、反応容器1の構造が具体的に示されている。ここで使用される反応容器1は、鉄からなる円筒形状の密閉容器である。反応容器1の天井部には、還元剤である Ca を供給する還元剤供給管2が設けられている。反応容器1の底部は、生成 Ti 粒の排出を促進するために下方に向かって漸次縮径されたテーパ形状になっており、その下端中心部には、生成された Ti 粒を排出する Ti 排出管3が設けられている。

【0074】

一方、反応容器1の内側には、熱交換器を内蔵した円筒形状の分離壁4が、直胴部内面との間に所定の間隙をあけて配置されている。反応容器1の上部には、容器内の CaCl_2 を側方へ排出する溶融塩排出管5が設けられており、下部には、 Ti の原料である TiCl_4 を供給する原料供給管6が、容器内中心部に達するように分離壁4を貫通して設けられている。

【0075】

操業では、反応容器1内に、溶融塩として、例えば Ca が溶解した溶融 CaCl_2 液が保持される。その液面は、溶融塩排出管5より高く分離壁4の上端より低いレベルに設定される。

【0076】

そして、この状態で、原料供給管6により、分離壁4より内側の溶融 CaCl_2 液に、

$TiCl_4$ を含む金属塩化物として、 $TiCl_4$ のガスが供給される。これにより、分離壁4より内側で、溶融 $CaCl_2$ 液中の Ca により $TiCl_4$ が還元され、その溶融 $CaCl_2$ 液中に粒子状の金属 Ti が生成される。

【0077】

溶融 $CaCl_2$ 液中に供給された $TiCl_4$ のガスは、多数の気泡となってその溶融 $CaCl_2$ 液中を上昇し、溶融 $CaCl_2$ 液との攪拌を促進することにより、反応効率を高める。

【0078】

反応容器1内の分離壁4より内側の溶融 $CaCl_2$ 液中に生成された Ti 粒は、その液中を沈降して容器内の底部に堆積する。堆積 Ti 粒は、適宜 Ti 排出管3から溶融 $CaCl_2$ 液と共に下方に抜き出され、 Ti 分離工程に送られる。

【0079】

分離壁4より内側での還元反応により Ca を消費された溶融 $CaCl_2$ は、分離壁4の下方を経由して分離壁4の外側を上昇し、溶融塩排出管5から排出される。排出された溶融 $CaCl_2$ 液は電解工程へ送られる。

【0080】

かくして、反応容器1内で金属 Ti が連続的に製造される。分離壁4より内側では、 Ca が溶解した溶融 $CaCl_2$ 液を用い、その溶融 $CaCl_2$ 液中の Ca により還元反応を行うため、反応場が分離壁4より内側のほぼ全体に拡がり、 $TiCl_4$ の供給速度増大が可能になる。これを含めた種々の理由により、高純度の Ti 粒が高効率に製造されることは前述したとおりである。

【0081】

ここで、分離壁4は、使用前の Ca を多く含む溶融 $CaCl_2$ 液と、使用後の Ca を殆ど含まない溶融 $CaCl_2$ 液との混合を阻止して、反応効率を高める。

【0082】

一方、分離工程では、反応容器1から溶融 $CaCl_2$ 液と共に抜き出された Ti 粒が溶融 $CaCl_2$ 液から分離される。具体的には、その Ti 粒を圧縮して溶融 $CaCl_2$ 液を絞り取る。分離工程で得られた溶融 $CaCl_2$ 液は、反応容器1から抜き出された溶融 $CaCl_2$ 液と共に、電解工程へ送られる。

【0083】

電解工程では、前述したとおり、反応容器1及び分離工程から導入された溶融 $CaCl_2$ 液が、合金電極を陰極に用いた電気分解により Ca と Cl_2 ガスに分離される。 Ca は還元剤供給管2を通して反応容器1内へ戻される。ここで、 Ca は $CaCl_2$ から完全分離する必要はない。 $CaCl_2$ と共に反応容器1内へ戻されても問題ない。即ち、 Ca リッチの $CaCl_2$ が電解工程から反応容器1内へ導入される。反応容器1内では Ca が溶解した $CaCl_2$ を使用するからである。この分離操作の容易さにより、 Ca の電解製造コストが低減される。

【0084】

電解工程で発生した Cl_2 ガスは塩化工程へ送られる。塩化工程では、 TiO_2 が塩化処理されることにより、 $TiCl_4$ が製造される。また、炭素粉末を併用することにより、副生する酸素が CO_2 の形で排出される。製造された $TiCl_4$ は、原料供給管6により反応容器1内に導入される。かくして、溶融 $CaCl_2$ 液の循環により、還元剤である Ca 及び Cl_2 ガスがサイクルされる。即ち、実質的に TiO_2 及び C の補給だけで、金属 Ti が連続的に製造される。

【0085】

図4は本発明の第4実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。

【0086】

第4実施形態では、第3実施形態と比較して原料供給管6の位置が異なる。即ち、第3実施形態では、原料供給管6が $TiCl_4$ を容器内中心部に供給する構成になっているが、第4実施形態では、分離壁4より内側の中心から偏った位置に $TiCl_4$ を供給する構

成になっている。

【0087】

この構成によれば、分離壁4の内側でTiCl₄ガスのガスリフトによる対流が熔融CaCl₂液に生じる。このCaCl₂の対流により、還元効率が上がる。

【0088】

いずれの実施形態でも、混合熔融塩を用いて熔融塩の温度を下げることは前述したとおりである。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】 本発明の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【図2】 本発明の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【図3】 本発明の第3実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

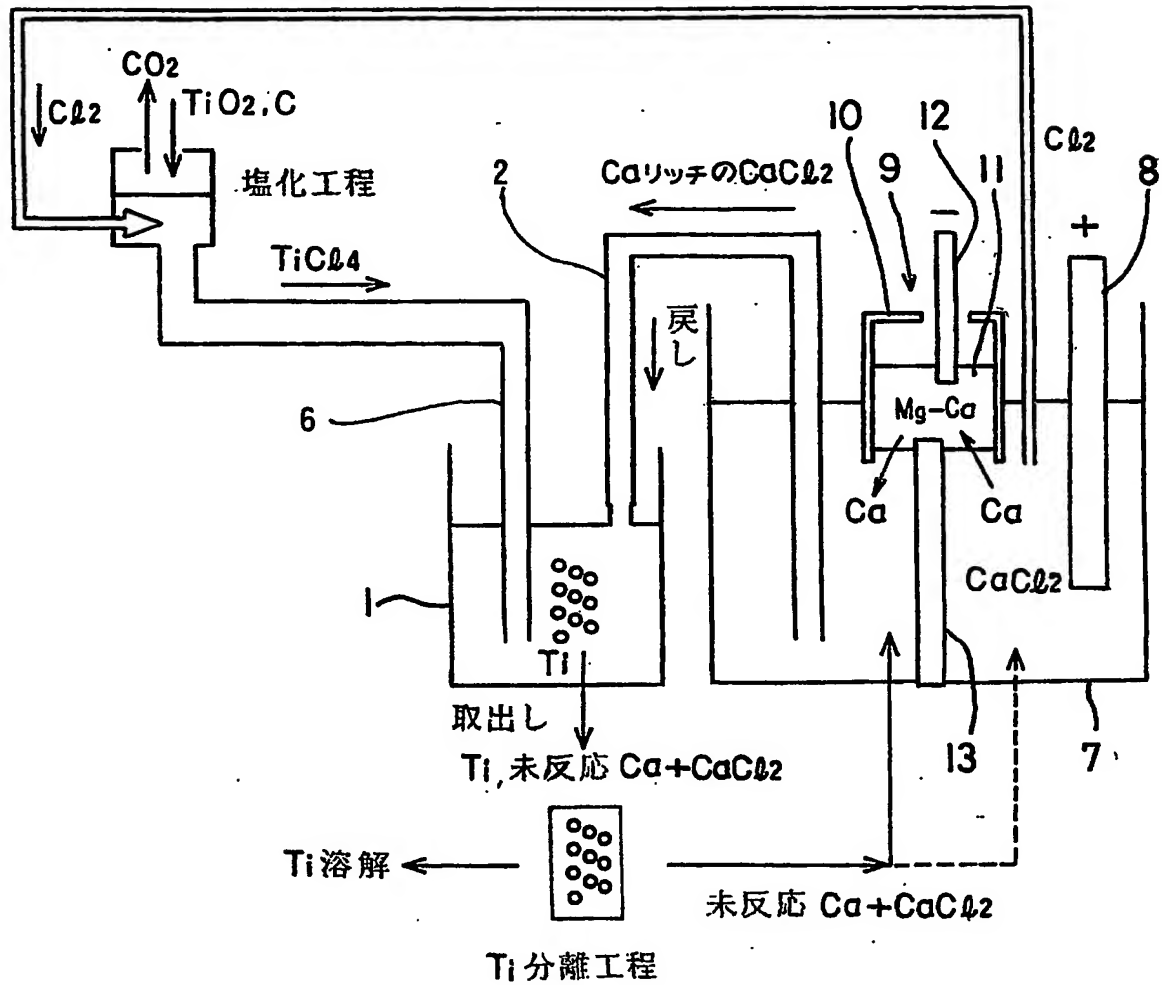
【図4】 本発明の第4実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【符号の説明】

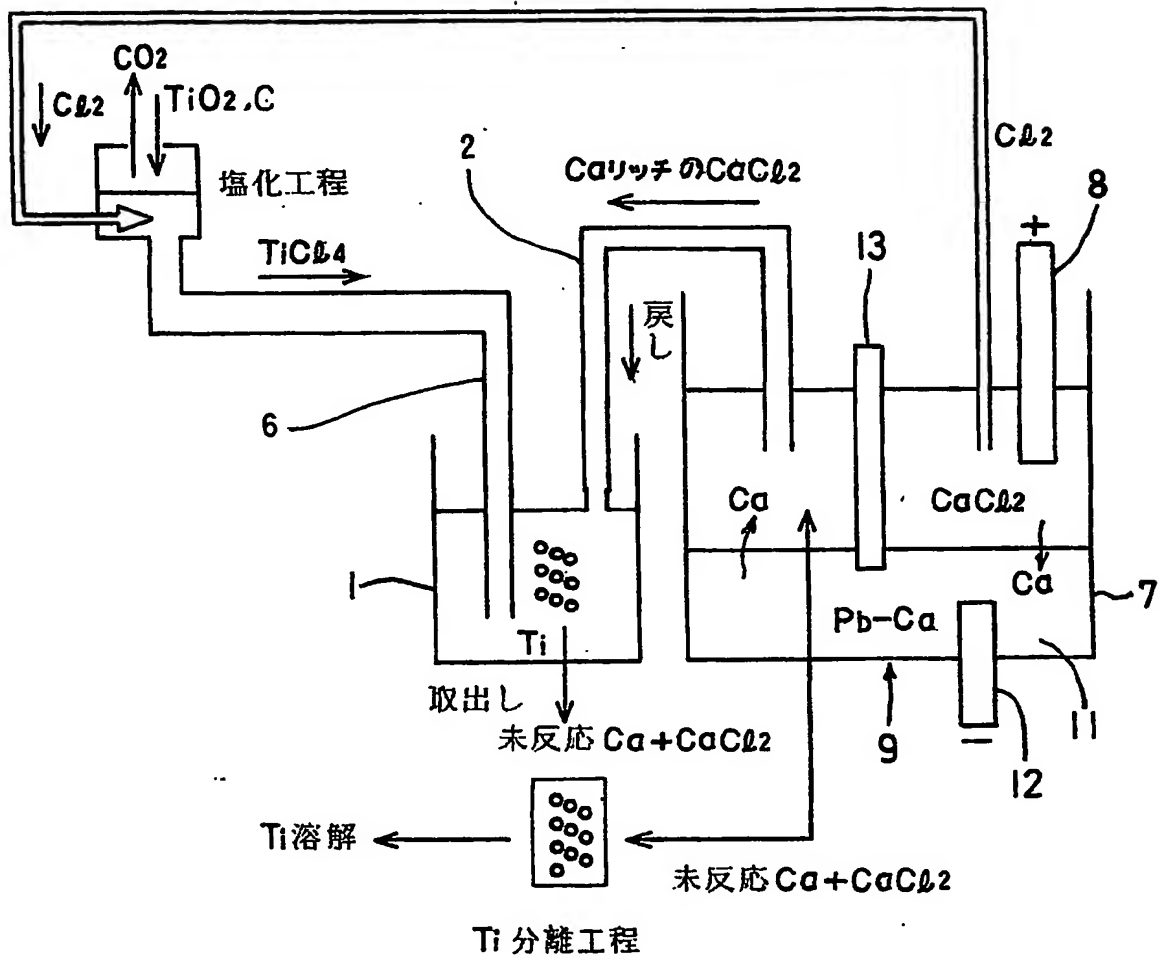
【0090】

- 1 反応容器
- 2 還元剤供給管
- 3 Ti排出管
- 4 分離壁
- 5 熔融塩排出管
- 6 原料供給管
- 7 電解槽
- 8 陽極
- 9 陰極
- 10 耐熱容器
- 11 熔融Ca合金
- 12 電極棒
- 13 隔壁

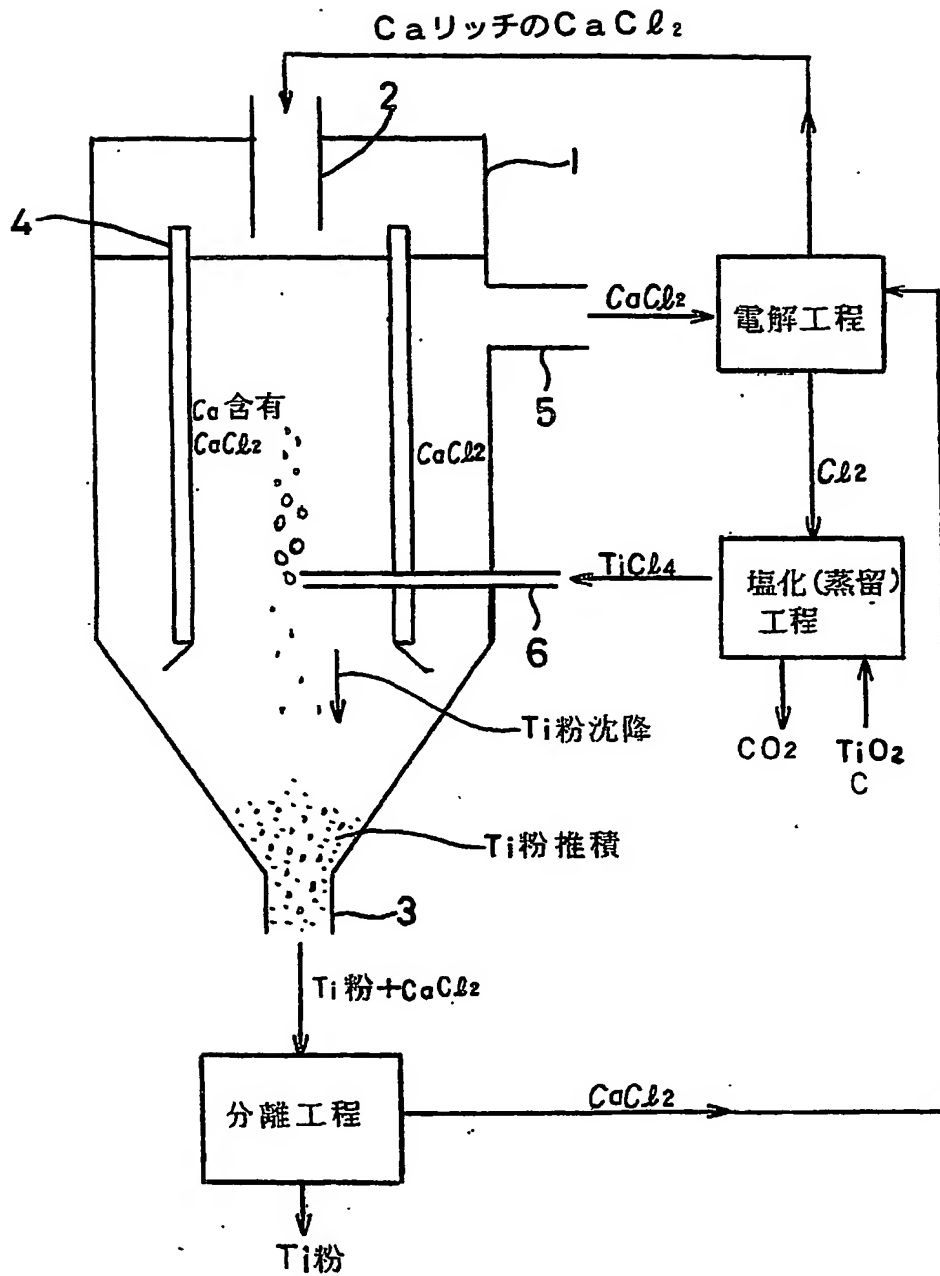
【書類名】 図面
【図 1】



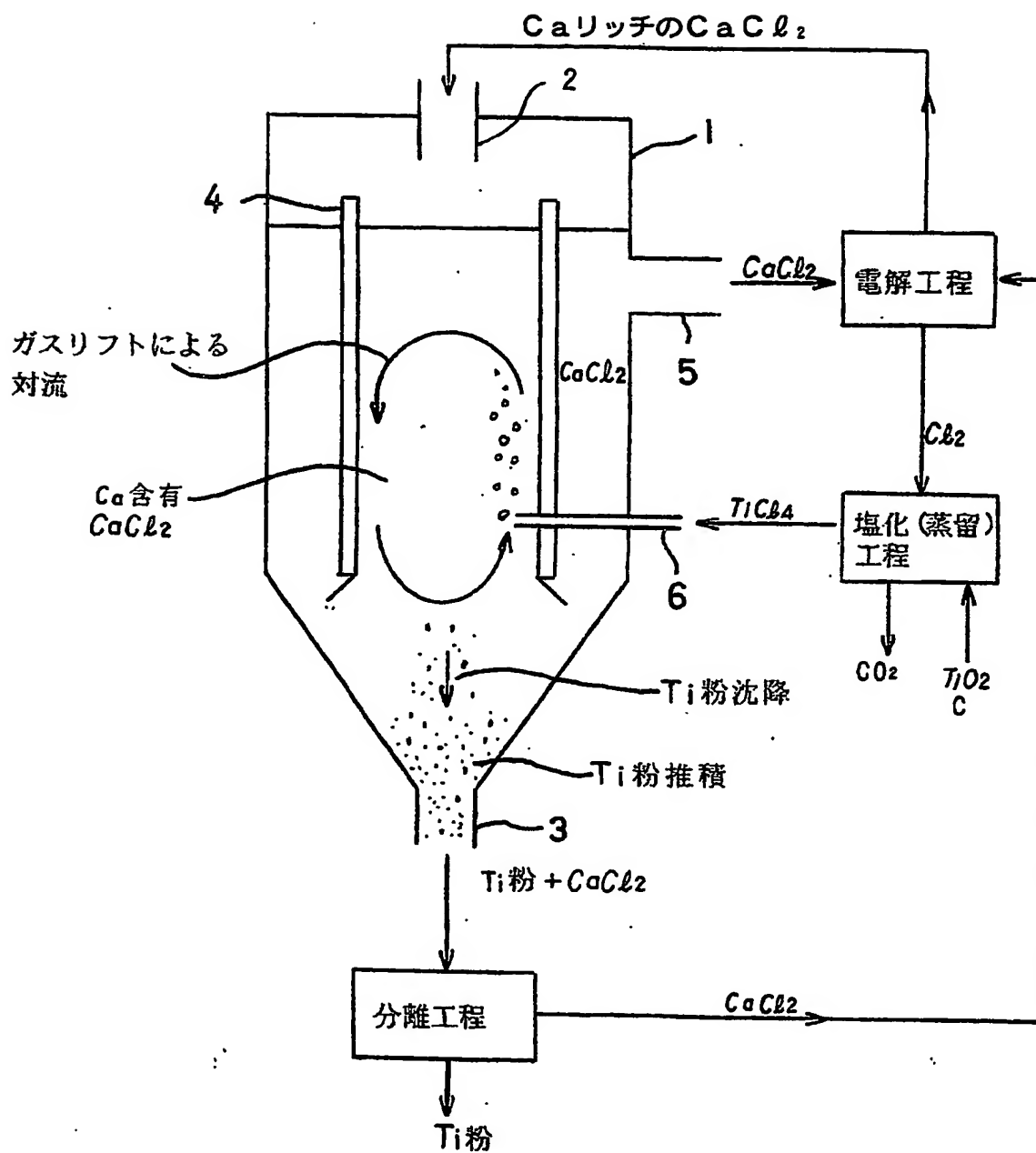
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 $TiCl_4$ を Mg により還元するクロール法より、高能率に金属 Ti を製造する。

【解決手段】 $CaCl_2$ を含みかつ Ca が溶解した熔融塩を反応容器 1 内に保持する。反応容器 1 内の熔融塩中に、 Ti 原料である $TiCl_4$ のガスを供給する。熔融塩中において、 $TiCl_4$ が熔融塩中の溶解 Ca により、反応容器 1 内の広い領域で還元され、粒子状の金属 Ti が効率的に生成される。生成した Ti 粒は、凝集せずに沈降して容器底部に堆積し、逐次容器外へ排出される。 Ti 生成に使用された後の、 Ca が消費された熔融塩を電解槽 7 へ送り、熔融塩の電気分解により Ca を生成補充した後に、反応容器 1 へ戻す。熔融塩の循環及びその過程での Ca の濃度操作により、 Ca を独立して取り出すことなく、また Ca を別途補充することもなく、経済的に金属 Ti を製造する。電解槽 7 における陰極 9 として $Mg-Ca$ などの熔融 Ca 合金 11 を使用すると共に、電解槽 7 内の熔融塩を、隔壁 12 により、熔融 Ca 合金 11 との界面と共に、陽極 8 の側と反陽極側に 2 分割する。使用後の熔融塩を電解槽 7 内の反陽極側へ導入し、使用後の熔融塩に混入する未反応の溶解 Ca に起因する電極側でのバックリアクションを防止する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 4 4 5 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 7 0 6 4 9 4 4]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

兵庫県尼崎市東浜町 1 番地

氏 名

住友チタニウム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.